

HYDROGEN OCCLUDING MATERIAL

Publication number: JP2001106516

Publication date: 2001-04-17

Inventor: KOJIMA YOSHITSUGU; SUZUKI NOBUAKI

Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV

Classification:

- International: C01B3/00; C01B31/02; H01M8/04; C01B3/00;
H01M8/04; C01B3/00; C01B31/00; H01M8/04;
C01B3/00; H01M8/04; (IPC1-7): C01B3/00; H01M8/04;
C01B31/02

- european:

Application number: JP19990285246 19991006

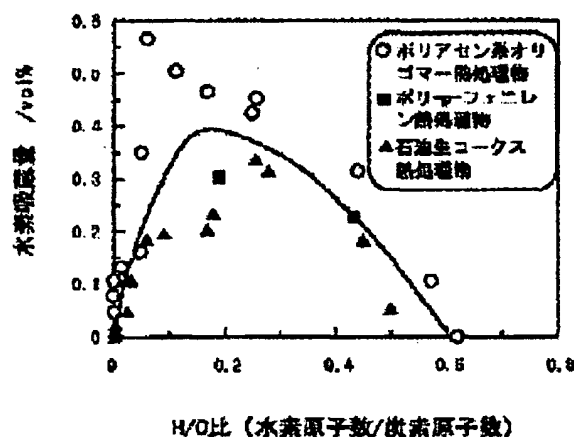
Priority number(s): JP19990285246 19991006

Report a data error here

Abstract of JP2001106516

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain hydrogen occluding material having a large hydrogen storage capacity per volume.

SOLUTION: In this hydrogen occluding material, the specific surface area of amorphous carbon which has a layer structure including carbon crystallites of hydrocarbon is 400 m²/g or less, the ratio H/C of the number of hydrogen atom to that of carbon atom is in the range of 0.05-0.45, and hydrogen is occluded between layers of the carbon crystallites or between terminals of the crystallites of the amorphous carbon. Further, in order to increase the hydrogen storage capacity per volume, it is desirable to make the interlayer distance d002 of the face (002) of the amorphous carbon 0.4 nm or more, to use the amorphous carbon which is obtained by executing heat treatment of raw coke produced from high molecular compounds, natural polymers, petroleum or coal, at the temperature of 500-900 deg.C, to execute the heat treatment in an inactive atmosphere and so on.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-106516

(P2001-106516A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001. 4. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	チーコード(参考)
C 01 B 31/02	1 0 1	C 01 B 31/02	1 0 1 B 4 G 0 4 0
// C 01 B 3/00		3/00	B 4 G 0 4 6
H 01 M 8/04		H 01 M 8/04	J 5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-285246

(22) 出願日 平成11年10月6日 (1999. 10. 6)

(71) 出願人 000003809

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長嶽字横道41番地の1

(72) 発明者 小島 由緒

愛知県愛知郡長久手町大字長嶽字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 鈴木 伸明

愛知県愛知郡長久手町大字長嶽字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100095609

弁理士 上野 登

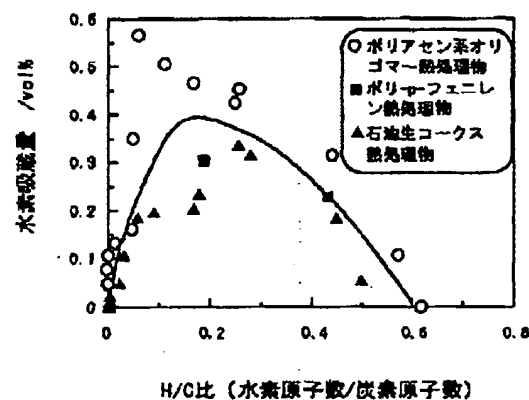
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵材料

(57) 【要約】

【課題】 体積当たりの水素吸蔵量の大きい水素吸蔵材料を提供すること。

【解決手段】 炭化水素の炭素結晶子を含む層状構造の非晶質炭素の比表面積が400m²/g以下であって、水素原子数と炭素原子数との比H/Cが0.05以上0.45以下の範囲にあり、この非晶質炭素の炭素結晶子層間もしくは結晶子末端間に水素を吸蔵させたもので、非晶質炭素の(002)面の層間距離d₀₀₂が0.4nm以上であること、高分子化合物、天然高分子、石油または石炭から得られる生コークスを500℃以上900℃以下で熱処理して得られた非晶質炭素を用いること、その熱処理は不活性雰囲気下で行われたものであることなどが体積当たりの水素吸蔵量を増大させる上で望ましい。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素の炭素結晶子を含む層状構造の非晶質炭素の比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であって、水素原子数と炭素原子数との比 H/C が0.05以上0.45以下の範囲にあり、この非晶質炭素の炭素結晶子層間もしくは結晶子末端間に水素を吸蔵させてなることを特徴とする水素吸蔵材料。

【請求項2】前記非晶質炭素の炭素結晶子層間距離が0.4nm以上であることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵材料。

【請求項3】前記非晶質炭素は、高分子化合物、天然高分子、石油または石炭から得られる生コークスより選ばれた1種または2種以上の材料を 500°C 以上 900°C 以下の温度範囲で熱処理して得られたものである請求項1または2記載の水素吸蔵材料。

【請求項4】前記熱処理は不活性雰囲気下で行われたものであることを特徴とする請求項3に記載の水素吸蔵材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵材料に関し、さらに詳しくは、炭素質材料に水素を吸蔵させてなる水素吸蔵材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】水素は、合成化学工業や石油精製などに多量に利用されている重要な化学原料である。一方、将来のエネルギー問題と環境問題を解決するために、クリーンなエネルギーとしての水素利用技術は重要な位置を占めると考えられ、水素製造、貯蔵・輸送、転換技術の各方面において活発に研究開発が進められている。水素の吸蔵・輸送技術においては、水素タンクなど極めて大規模な物を除き、いわゆる水素吸蔵合金が主要な役割を果たすと考えられている。特に燃料電池自動車などの移動媒体において電池などに水素を供給することが要求される。

【0003】このような要求に対しては、既存の技術である高圧水素ガスボンベや液化水素ボンベでは適応しないからである。このような場面で主役と考えられる水素吸蔵合金にも、合金であるが故の重さ（単位重量当たりの吸蔵量が小さい）、吸蔵・放出の繰り返しによる劣化（合金の微粉化や構造変化）、希少金属を含む場合にはその資源確保など、克服すべき課題は多い。

【0004】このような背景の下で、軽量、豊富な資源量を持ち比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭が水素吸蔵材料として提案されてきた（特表平8-504394号公報参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、活性炭よりなる水素吸蔵材料は、活性炭の高密度が低いために体積当たりの水素吸蔵量が比較的小さい。そのために例

(2)

特開2001-106516

2

えば、自動車用燃料電池の燃料源として用いた時に十分な走行距離が得られないといった問題があった。

【0006】本発明の解決しようとする課題は、このような自動車用燃料電池の燃料源などとしての利用が期待でき、軽量・豊富な資源量を持つ炭素材料を活用するものであって体積当たりの水素吸蔵量の大きな水素吸蔵材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明の請求項1記載の水素吸蔵材料は、炭化水素の炭素結晶子を含む層状構造の非晶質炭素の比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であって、水素原子数と炭素原子数との比 H/C が0.05以上0.45以下の範囲にあり、この非晶質炭素の炭素結晶子層間もしくは結晶子末端間に水素を吸蔵させてなることを要旨とするものである。

【0008】上記非晶質炭素の炭素結晶子は主として炭化水素よりなり、六員環網状平面構造を有するものであり、その一部は結晶状の黒鉛と同様の層状構造を有している。また、上記結晶子の末端は炭素に対し、水素が結合した状態になっており、炭素結晶子の末端間に形成されたキャビティーに対しても水素分子は吸蔵される。このため、従来の物理吸着により炭素表面に水素が吸蔵される活性炭に比べ、本発明にかかる非晶質炭素はより多くの水素を吸蔵することができる。

【0009】この場合、本発明の非晶質炭素の比表面積は 400 m^2 以下とした。この値は、通常の活性炭に比べ小さいため、高密度が大きくなって、体積当たりの水素吸蔵量を多くできる。

【0010】また、非晶質炭素中の水素原子数と炭素原子数との比 H/C （水素原子数/炭素原子数）が0.05よりも小さくなると水素吸蔵時に炭素結晶子の末端において生成する水素吸蔵量が小さくなる恐れがある。一方、 H/C （水素原子数/炭素原子数）が0.45を超えると、炭素の六員環網状平面構造が極端に小さくなり、水素吸蔵サイトが減少してしまう。

【0011】そして本発明では、請求項2記載のように、前記非晶質炭素の炭素結晶子層間距離が0.4nm以上であることが望ましい。

【0012】層間距離が0.4nm以上とすることにより層間にスムーズに水素分子が吸蔵され、吸蔵量が増加する。層間距離の上限値には限度はないが、一般的に0.6nm以上の層間を有する炭素の合成は困難である。

【0013】また本発明では、請求項3記載のように、前記非晶質炭素は、高分子化合物、天然高分子、石油または石炭から得られる生コークスより選ばれた1種または2種以上の材料を 500°C 以上 900°C 以下の温度範囲で熱処理することにより好適なものとして得られる。

【0014】上記熱処理温度が 500°C 未満の場合は水素を吸蔵するサイトとなる炭素縮合環が生成しないため

(3)

特開2001-106516

3

に、水素吸蔵量が大きく低下してしまう。また、上記熱処理温度が900℃を越えた場合には、前述したH/Cが0.05よりも小さくなり、水素吸蔵時に炭素結晶子の末端において生成する吸蔵量が小さくなる恐れがある。さらに好ましい熱処理温度の下限は600℃、上限は800℃である。

【0015】さらに本発明では、請求項4記載のように、上記加熱は不活性雰囲気中で行うことが好ましい。これにより、炭素原料の酸化を防止することができ、非晶質炭素を得ることができる。なお、上記不活性雰囲気としては、例えば、真空雰囲気、希ガス、N₂等よりなる雰囲気等を挙げることができる。また、加熱の好ましい時間は特に限定されないが、その中でも30分間～8時間の範囲が特に好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例を詳細に説明する。

【0017】(実施例1) 理学電機製の高圧反応装置を用い、ジフェニルジアセチレンの高圧重合(0.1GPa、250℃、5h)により、ポリアセン系オリゴマーを合成した(Y. Kojima, M. Tsuji, T. Matsuoka, H. Takahashi, Macromolecules, 27, 3735 (1994))。かくして得られたオリゴマーを電気炉にセットし、1リットル/minのArガスを流しながら、20℃/minの昇温速度、600、800℃の各温度で5*

4

*時間の加熱処理を行い、その後、自然放冷した。得られた非晶質炭素をめのう製容器に入れ、粉碎した。

【0018】(比較例1) 大阪ガスケミカル製の活性炭3種類(商品名:M15、M20、M30)を用いた。

【0019】上記実施例1の非晶質炭素2種類(800℃、800℃)と、比較例1の活性炭3種類(商品名:M15、M20、M30)について、比表面積と水素吸蔵量を測定したので、その結果を表1に示す。この場合、比表面積の測定には、大倉理研製、自動比表面積測定装置SIGMA-Vを用い、BET法により算出した。

【0020】また、水素吸蔵量の測定には、鈴木商賈製PCT特性測定装置を用いた。この装置は、容積5.3ccのサンプルセルがバルブを介して標準セル(28.3cc)に接続されており、試料の入っていないセルに圧力を掛けることによる数回のブランクテストを10時間実施して漏れがないことを確認した後、次に、0.3～1g(0.3～1cm³)の試料をサンプルセルに詰め、10⁻³torr、150℃で30分間加熱した。加熱後、サンプルセルの温度を室温まで低下させた後、水素を標準セルからサンプルセルに導入した(圧力:5MPa)。そして水素導入後の圧力変化から、試料中の水素吸蔵量を計算により求めた。なお、実験は室温(25℃)で行った。

【0021】

【表1】

	熱処理温度	比表面積 (m ² g ⁻¹)	水素吸蔵量 (vol%)
(本発明品) 非晶質炭素	600℃	85.1	0.45
	800℃	21.03	0.56
(比較品) 活性炭M15	—	1392	0.16
M20	—	2090	0.14
M30	—	3024	0.15

【0022】表1からわかるように、本発明の非晶質炭素の比表面積値は、比較例の活性炭に比べて格段に小さく、せいぜい20～100m²/g程度であり、また、非晶質炭素の水素吸蔵量は活性炭に比べて2倍以上となり、水素吸蔵特性に優れることが明らかとなった。

【0023】(実施例2) 実施例1で合成したポリアセ

ン系オリゴマーを電気炉にセットし、1リットル/minのArガスを流しながら、20℃/minの昇温速度、300～900℃の温度で5時間の加熱処理を行い、その後、自然放冷した。また、別の熱履歴のものとして抵抗加熱式真空加圧焼結炉を用い、実施例1で合成したポリアセン系オリゴマーを1000～2200℃で

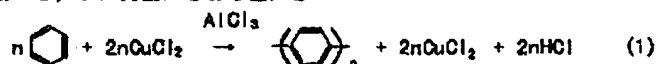
50

(4)

特開2001-106516

5 5時間の加熱処理を行い、自然放冷したものを比較用として用意した。

【0024】（実施例3）ポリアセン系オリゴマーに代えて、ポリ-P-フェニレン（PPP）を非晶質炭素の生成原料として用いた。このポリ-P-フェニレン（PPP）は次の化1に示した反応式（1）に示すKovacic法によりベンゼンから合成した（P. Kovacic, A. Kyriakis, J. Am. Chem. Soc.



【0026】（実施例4）石油系重質油を400℃において熱分解させ、生コークスとした。その後、この生コークスを平均粒径30μmに粉砕し、粒子状の生コークスを得た。次にこの生コークスを電気炉にセットし、1リットル/分のArガスを流しながら、20℃/minの昇温速度、450～900℃の各温度で1時間の加熱処理を行い、その後、自然放冷した。また、別の熱履歴のものとして抵抗加熱式真空加圧焼結炉を用い、生コークスを1000～2200℃で1時間の加熱処理を行ったものを比較用として用意した。

【0027】次に、上記実施例2～4によって得られたこれらの炭素をめのう製容器に入れ、粉砕し、前述のPCT特性測定装置による水素吸蔵量を求めた。図1には、水素吸蔵量と熱処理温度の関係を示す。横軸に熱処理温度（℃）を採り、縦軸に水素吸蔵量（vol%）を採っている。

【0028】その結果、図1よりわかるように、ポリアセン系オリゴマーを用いたもの（実施例2）が最も水素吸蔵量が多い傾向にあり、また熱処理温度範囲としては、ポリアセン系オリゴマー（実施例2）、ポリ-P-フェニレン（実施例3）、及び石油生コークス（実施例4）のいずれの場合も、500～900℃で熱処理することによって得られた非晶質炭素の水素吸蔵量は0.18vol%以上であって、表1のデータと比較するとわかるように活性炭に比べ増加する。

【0029】（実施例5）実施例2～4に示したポリアセン系オリゴマーの熱処理、ポリ-P-フェニレンの熱処理、石油生コークスの熱処理により得られるH/C比（水素原子数と炭素原子数との比）が種々異なる非晶質炭素材料を作製した。そしてこれらの炭素中の水素原子数、炭素原子数を、PerkinElmer製の元素分析装置（Model-240C）により測定するほか、熱処理温度が1000℃以上で得られた炭素中の水素量についてはJISZ2814に準拠する方法で、不活性※

* o.c., 85 454 (1963))。合成されたPPPは粉末状の形態で得られる。そしてこのPPPを電気炉にセットし、1リットル/分のH₂ガスを流しながら、20℃/minの昇温速度、620、700℃で1時間の加熱処理を行い、その後、自然放冷した。

【0025】

【化1】

※ガス融解熱電導度法に基づく堀場製作所製のEMGA621を用い求めた。

【0030】これらの元素分析は、サンプルを120℃で約5時間乾燥した後、アルゴン雰囲気中でアルミニウムカップにサンプリングし、燃焼により生じるCO₂ガスの重量から炭素含有量を、また、発生するH₂Oの重量から水素含有量を求めることにより行われる。

【0031】図2には、その結果として非晶質炭素のH/Cと水素吸蔵量との関係を示している。横軸にH/C比を採り、縦軸に水素吸蔵量（vol%）を採っている。その結果、図2よりやはりポリアセン系オリゴマーを用いたものがH/C比の広い範囲において最も水素吸蔵量が多いことを示しているが、ポリアセン系オリゴマー、ポリ-P-フェニレン、石油生コークスのいずれの場合もH/C比が0.05以上0.45以下の非晶質炭素では水素吸蔵量は0.18vol%以上となって、活性炭に比べ増加することを示している。

【0032】（実施例6）実施例5で作成したポリアセン系オリゴマー、ポリ-P-フェニレン、石油生コークスの各熱処理品の中でH/C比が0.17～0.19のもの、H/C比が0.43～0.45のものを選び、これらの非晶質炭素の層間距離（d₀₀₂）を理学電機製の広角X線回折装置（RAD-B）を用いて求めた。広角X線回折による（002）面の面間隔（d₀₀₂）の測定は、炭素が粉末の場合はそのまま、微小片状の場合はめのう乳鉢で粉末化し、硝子製試料セルにつめ、グラファイトモノクロメータで単色化したCuKαを線源とし、反射式ディフракトメータ法によって広角X線回折強度曲線を測定することにより行う。そして曲線がピークを有する角度2θとCuKα線の波長λとから次の数1のブラッグ式によってd₀₀₂を求めた。

【0033】

【数1】

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \lambda: 1.5418 \text{ \AA} \quad \theta: d_{002} \text{ に相当する回折角}$$

【0034】図3には、その結果として非晶質炭素の（002）面の層間距離（nm）と水素吸蔵量（vol%

）との関係を示している。横軸にd₀₀₂（層間距離）を採り、縦軸に水素吸蔵量（vol%）を採ってい

(5)

特開2001-106518

7

る。その結果、図3より、H/C比が低い方が d_{002} の層間距離の幅広い範囲で高い水素吸蔵量が多いことを示しているが、さらに非晶質炭素中のH/C比が0.05以上0.45以下で、層間距離が0.4 nm以上のものの水素吸蔵量は活性炭を用いるよりも増加し、層間距離が0.35 nm以下のものではその優位性は認められない。

【0035】本発明は上記した実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記実施の形態では、非晶質炭素の生成原料としてポリアセン系オリゴマー、ポリ-P-フェニレン (PPP)、あるいは石油系重質油からの生コークスを用いたが、勿論それ以外の高分子化合物、天然高分子、あるいは石炭系生コークスなどを用いることができることは発明の趣旨から明らかである。

【0036】

【発明の効果】本発明の水素吸蔵材料は、請求項1記載のように、比表面積が $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってH/C比が0.05~0.45の範囲にある非晶質炭素に水素を吸蔵させるものであるから、従来の活性炭を用いた*

8

*ものよりも体積当たりの水素吸蔵量を増大させることができる。したがってこの水素吸蔵材料を車載動力源あるいは小型発電器などの燃料電池システムにおける燃料源(水素供給源)に適用することは、安全性が高いばかりでなく、発電時間を延長できるなどの効果を奏するものである。

【0037】また、請求項2記載のように、非晶質炭素の炭素結晶子層間距離を0.4 nm以上としたり、請求項3記載のように、高分子化合物などを $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で加熱して得られた非晶質炭素を用いることにより、さらに請求項4記載のように、その加熱を不活性雰囲気下で行うことにより、水素吸蔵量を増大が図れ、本発明の効果は一層大きいものとなる。

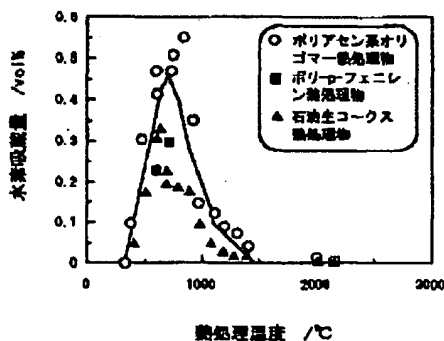
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非晶質炭素生成時の熱処理温度と得られた非晶質炭素の水素吸蔵量との関係を示した図である。

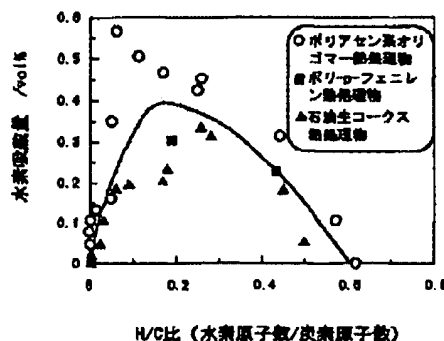
【図2】本発明に係る非晶質炭素のH/C比と水素吸蔵量との関係を示した図である。

【図3】本発明に係る非晶質炭素の d_{002} 層間距離と水素吸蔵量との関係を示した図である。

【図1】



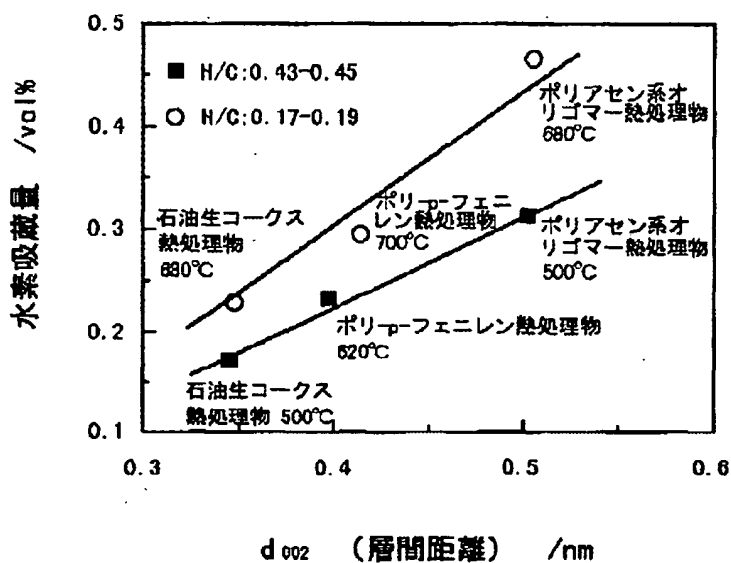
【図2】



(6)

特開2001-106516

【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G040 AA36 AA42
 4G046 CA04 CA06 CB02 CB08 CC02
 CC03
 SH027 BA13